

SINTESIS DAN KARAKTERISASI HIDROKSIAPATIT $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ DARI BATU KAPUR DENGAN METODE SOL-GEL

Floriaan S. Rumengan, Indah Raya, Maming

Laboratorium Anorganik

Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Hasanuddin

Kampus Tamalanrea Km 10

Email: floriaansamuel@gmail.com

ABSTRACT

Limestone was used as a raw material for synthesis and characterization of hydroxyapatite with sol-gel method. Calcination of limestone, was conducted at temperature of 1000°C for 12, 16, and 20 hours to obtain CaO compounds with high crystallinity. The CaO suspension was reacted with H_3PO_4 as phosphate precursors with stirring time for 1, 2, and 3 hours, then dried at 60°C for 1 day. Sintering of hydroxyapatite synthesis was conducted at temperature of 800 and 900°C for 3 hours. Furthermore, it was characterized using XRD, FTIR, and SEM. Analysis using XRD showed the highest probability of purity of hydroxyapatite obtained at the time of stirring for 2 hours with temperature sintering of 900°C is 73,68421%, with crystallinity equal to 90,867% and average size of crystal diameter equal to 23,35351 nm. Functional groups were identified with FTIR, indicating the presence of OH^- , CO_3^{2-} , and PO_4^{3-} groups. The morphology of the hydroxyapatite structure was analyzed by SEM, showed clumps of the hydroxyapatite surface and the agglomeration of each particle with a small pore shape.

Keywords: *Limestone, FTIR, Hydroxyapatite, Sol-gel method, SEM, XRD, XRF.*

1. Pendahuluan

Indonesia sebagai negara yang kaya akan hasil alam memiliki kelimpahan di berbagai sektor. Salah satu sumber daya alam yang dihasilkan adalah batu kapur dengan kandungan CaCO_3 yang besar (Lukman, dkk., 2012).

Potensi terhadap produksi batu kapur di Indonesia sangat besar dan hampir merata di seluruh Indonesia terutama dijadikan sebagai bahan galian industri (Shubri dan Armin, 2014). Secara umum, jumlah batu kapur di Indonesia mencapai 28,678 milyar ton. Statistik menunjukkan sektor industri dalam penggunaan batu kapur cenderung meningkat yakni 10,45% setiap tahun. Di Sulawesi Selatan, potensi kekayaan batu kapur diperlihatkan dengan banyaknya pabrik industri seperti PT. Semen Tonasa dan PT. Semen Bosowa.

Hal ini terjadi karena batu kapur digunakan sebagai bahan utama dan bahan non utama dalam berbagai industri (Pusat Pengembangan Teknologi dan Mineral, 2009).

Bentuk kalsium dalam batu kapur sebagian besar terdapat sebagai kalsium karbonat (CaCO_3). Batu kapur memiliki massa jenis $2,6 - 2,8 \text{ g/cm}^3$ dan dalam keadaan murni berbentuk kristal kalsit, terdiri dari CaCO_3 (Oates, 1998). Kandungan CaCO_3 dalam batu kapur mencapai lebih dari 90% dan sisanya adalah zat-zat lainnya. Kandungan CaCO_3 merupakan bahan dasar dalam menghasilkan hidroksiapatit. Kalsium karbonat (CaCO_3) dapat diolah lebih lanjut menjadi hidroksiapatit (HAp) sebagai komponen anorganik utama pada tulang dan gigi. Secara umum, produk hidroksiapatit sebagian besar diperoleh

secara komersial melalui impor dari negara lain sehingga membutuhkan biaya yang cukup besar (Kehoe, 2008).

HAp sintetis dikenal sebagai salah satu bahan implan yang penting karena mempunyai sifat yang bioaktif, biokompatibel, dan osteokonduktif yang sama dengan mineral tulang alami, sehingga bisa digunakan sebagai pengganti jaringan keras manusia. HAp sintesis dengan tingkat kemurnian yang tinggi tidak hanya diperoleh melalui reaksi senyawa-senyawa sintesis, tetapi dapat juga diperoleh dengan mereaksikan senyawa sintesis dengan senyawa alami. Selain itu, waktu pengadukan, suhu sinter, kecepatan pengadukan, dan pengaruh pH juga berpengaruh terhadap probabilitas kemurnian HAp sintesis (Muntamah, 2011).

Sintesis HAp di berbagai bidang telah banyak dilakukan dengan tingkat probabilitas kemurnian yang beranekaragam sesuai dengan bahan utama yang digunakan. Selain itu, metode yang digunakan juga mempengaruhi tingkat probabilitas kemurnian HAp. Metode sol-gel digunakan pada penelitian ini karena metode ini merupakan salah satu metode yang mampu meningkatkan sifat kimia dari HAp dan juga memiliki kelebihan dalam mengatur komposisi, sintesis yang dapat dilakukan pada suhu yang rendah, serta menghasilkan lapisan yang homogen, murni dan efektif untuk sintesis hidroksiapatit fasa nano (Atia, dkk., 2012). Disamping itu, hasil sintesis HAp dapat diproduksi dan diperoleh dengan biaya rendah namun memiliki kualitas yang sama dengan HAp sintesis komersial produk mancanegara (Muntamah, 2011). Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan untuk mensintesis HAp dari batu kapur dengan metode sol-gel.

2. Metodologi Penelitian

2.1 Alat Penelitian

Alat yang digunakan pada penelitian ini yaitu alat-alat gelas yang biasa digunakan di laboratorium, neraca

analitik Ohaus, buret 50 mL, corong saring, cawan krusch 30 mL, cawan petri, erlenmeyer 250 mL, klem dan statif, *hotplate* Idealife, *magnetic stirrer*, indikator universal, corong *Buchner Staatlich Berlin*, desikator, termometer, oven *Spnissosfd*, *Furnace Barnstead Thermolyne-1400*, *stopwatch*, FTIR (*Fourier Transform Infra Red*) Prestige-21 Shimadzu, Difrakrometer sinar-X Shimadzu model 6000, SEM (*Scanning Electron Microscope*) Philips 515.

2.2 Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu batu kapur di Kabupaten Pangkep, Provinsi Sulawesi Selatan pada koordinat 119°35'53" BT sampai pada 119°38'00" BT dan 04°46'43" LS sampai 04°48'32" LS, etanol 96%, H₃PO₄ 85%, NH₄OH 1 M, akuabides, *aluminium foil*, kertas saring *whatman* 42, padatan KBr, plat aluminium, *tissue*, dan akuades.

2.3 Kalsinasi Batu Kapur

Batu kapur dihaluskan untuk persiapan kalsinasi. Kalsinasi batu kapur dilakukan pada suhu 1000 °C selama 12, 16, dan 20 jam. Hasil kalsinasi kemudian dianalisis dengan menggunakan XRD (*X-Ray Diffraction*). Selanjutnya, dihitung persentase kristalinitasnya.

2.4 Sintesis Hidroksiapatit dengan Menggunakan Metode Sol-Gel

Serbuk CaO hasil kalsinasi dan H₃PO₄ 85% dilarutkan dalam etanol 96% masing-masing sebanyak 50 mL. Pencampuran dilakukan dengan meneteskan H₃PO₄ 85% ke dalam larutan suspensi pada suhu 40°C dengan pengadukan 300 rpm dan laju alir 1,0 mL/menit selama 1, 2, dan 3 jam (kondisi pH tetap dijaga pada pH 9 dengan meneteskan NH₄OH 1 M). Suspensi yang dihasilkan kemudian diendapkan selama 2 hari. Setelah itu, disaring dengan menggunakan corong *Buchner*. Selanjutnya, endapan (krim gel putih)

dilakukan pencucian dengan akuabides sedangkan fitratnya disisihkan. Kemudian, endapan dikeringkan di dalam oven pada suhu 60°C selama 1 hari hingga membentuk serbuk berwarna putih. Serbuk yang diperoleh dipanaskan pada suhu 800 dan 900°C selama 3 jam. Hasil sinter kemudian dikarakterisasi dengan XRD, FTIR, dan SEM.

2.5 Karakterisasi dengan X-Ray Diffraction (XRD)

Difraktometer yang digunakan adalah XRD Shimadzu 6000, dengan sumber target Cu yang memiliki panjang gelombang 1.5406 Å. Sampel disiapkan sebanyak 2 g, kemudian dimasukan ke dalam *holder* yang berukuran (2×2) cm² pada difraktometer. Sudut awal diambil pada 10° dan sudut akhir pada 70° dengan kecepatan pembacaan 2° per menit.

2.6 Karakterisasi dengan Fourier Transform Infra Red (FTIR)

Sampel disiapkan sebanyak 2 mg, dicampur dengan 100 mg KBr dan dibuat pelet. Analisis spektrum FTIR dilakukan pada kisaran bilangan gelombang dari 4.000–300 cm⁻¹.

2.7 Karakterisasi dengan Scanning Electron Microscopy (SEM)

Sampel diletakkan pada pelat aluminium dan diamati dengan menggunakan SEM dengan tegangan 10 kV, perbesaran 500 dan 5000 kali.

3. Hasil dan Pembahasan

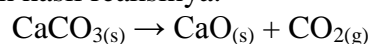
Karakterisasi komposisi batu kapur dengan XRF, merupakan tahap awal sebelum melakukan proses sintesis Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂. Analisis tersebut bertujuan untuk mengidentifikasi komposisi-komposisi kimia dari batu kapur, baik secara kualitatif maupun kuantitatif (Brouwer, 2010).

Berdasarkan hasil pengukuran XRF dari batu kapur yang berasal dari Kabupaten Pangkep, Provinsi Sulawesi Selatan, menunjukkan bahwa sebagian

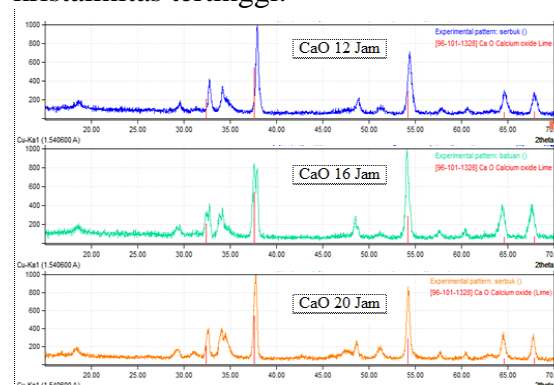
besar komposisi yang terkandung dalam batu kapur adalah Ca sebesar 99,78%. Hal ini dapat juga ditinjau berdasarkan data laporan dari Saputra dkk., (2014), dimana kandungan utama dari batu kapur yang berasal dari PT. Semen Tonasa adalah Ca, dan sisanya adalah Mg kurang dari 5%, Al, Si dan Fe. Berdasarkan hasil pengukuran XRF yang diperoleh, menunjukkan bahwa batu kapur memiliki kandungan Ca yang sangat besar serta dapat dijadikan sebagai bahan baku untuk diolah menjadi produk hidroksiapatit.

3.1 Kalsinasi Batu Kapur

Proses kalsinasi bertujuan untuk mengeliminasi komponen organik dan mengonversi senyawa CaCO₃ (kalsium karbonat) menjadi CaO (kalsium oksida) dan CO₂ (karbon dioksida), serta membandingkan nilai persentase kristalinitas hasil kalsinasi dari masing-masing waktu kalsinasi, untuk dijadikan sebagai bahan yang akan dicampurkan dengan prekursor posfat dalam proses sintesis hidroksiapatit. Keberadaan ion karbonat harus dihilangkan karena sangat berpengaruh dalam hasil sintesis hidroksiapatit (Dahlan dkk., 2009). Adapun hasil reaksinya:



CaO yang dihasilkan dari hasil kalsinasi batu kapur, dikarakterisasi dengan menggunakan XRD untuk dapat ditentukan CaO yang akan digunakan dalam sintesis dengan nilai persentase kristalinitas tertinggi.



Gambar 6. Pola difraksi sinar-X dari hasil kalsinasi batu kapur pada temperatur 1000°C selama 12, 16, dan 20 jam.

Pola difraksi hasil kalsinasi batu kapur pada Gambar 6 dicocokkan dengan pola difraksi CaO murni dari *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) sebagai pembanding. Pola difraksi hasil kalsinasi selama 12 jam ditunjukkan pada nilai 2θ : $32,6881^\circ$, $37,8443^\circ$, $54,2918^\circ$, $64,5805^\circ$, dan $67,7800^\circ$. Sedangkan, pola difraksi hasil kalsinasi selama 16 jam ditunjukkan pada nilai 2θ : $32,4600^\circ$, $37,6200^\circ$, $54,1193^\circ$, $64,3680^\circ$, dan $67,5483^\circ$, serta pola difraksi hasil kalsinasi selama 20 jam ditunjukkan pada nilai 2θ : $32,5848^\circ$, $37,7315^\circ$, $54,2246^\circ$, $64,4876^\circ$, dan $67,7220^\circ$. Nilai derajat 2θ untuk setiap hasil kalsinasi sesuai dengan pola difraksi standar *Joint Cristal Powder Diffraction Standard* (JCPDS 82-1691)

Berdasarkan pola difraksi yang diperoleh, maka dapat ditentukan persentase kristalinitas dari tiap-tiap variasi waktu kalsinasi pada batu kapur. Persentase kristalinitas menunjukkan keteraturan susunan atom dalam bahan. Semakin teratur susunan atom dalam bahan, semakin tinggi tingkat kristalinitasnya. Hal ini ditunjukkan dengan semakin tinggi intensitas dan semakin sempitnya lebar setengah puncak (Prasetyani, 2008).

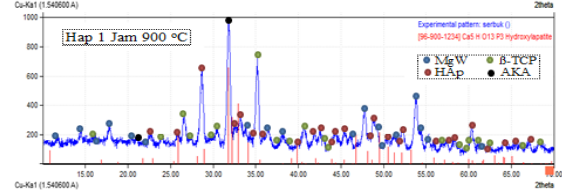
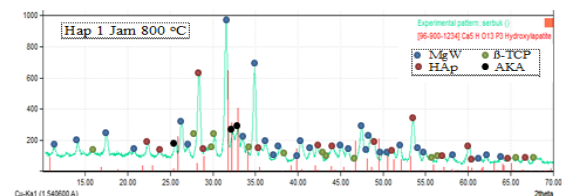
Tabel 3 menunjukkan nilai persentase kristalinitas dari hasil kalsinasi selama 12, 16, dan 20 jam selama 1000°C .

Waktu Kalsinasi (Jam)	Kristalinitas (%)
12 Jam	71,21
16 Jam	73,12
20 Jam	74,27

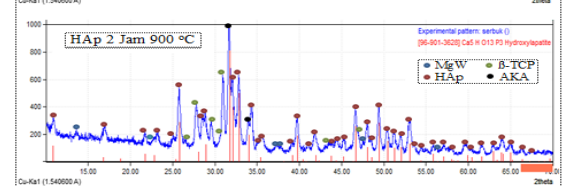
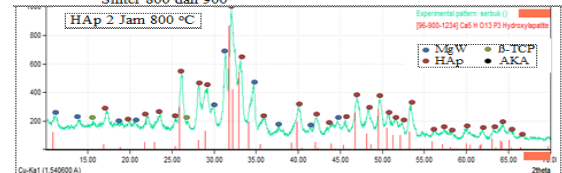
3.2 Karakterisasi Hasil Sinter Dengan XRD

Hasil analisis dengan difraksi sinar-X digunakan untuk mengidentifikasi fase dan karakterisasi struktur kristal nanopartikel (Shahwan, dkk., 2011). Pola difraksi yang dihasilkan, dibandingkan dengan data standar untuk memperoleh informasi struktur (Mittal, dkk., 2013).

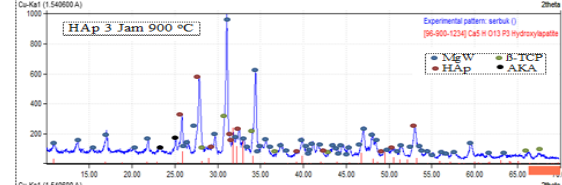
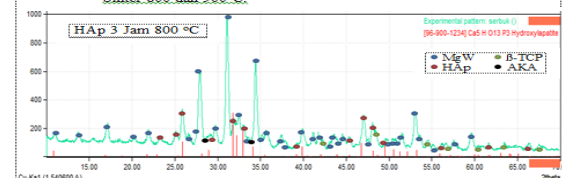
Untuk menentukan waktu pengadukan dan suhu optimum dari HAp hasil sintesis, dilakukan perhitungan probabilitas fase sampel hasil XRD melalui pencocokan dengan data standar JCPDS, diantaranya data JCPDS 24-0033 untuk Hidroksiapatit $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ (HAp), JCPDS 09-0169 untuk β -Trikalsium Posfat $[\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ (β -TCP), JCPDS 35-0180 untuk Karbonat Apatit $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3]$ (AKA) dan data *American Mineralogist* AM 120-133 untuk Magnesium Whitlockite $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ (MgW). Difraktogram XRD dari hasil sintesis, ditunjukkan berdasarkan waktu pengadukan dan suhu sinter.



Gambar 7. Pola Difraksi Sinar-X untuk Waktu Pengadukan 1 Jam dengan Suhu Sinter 800 dan 900°C



Gambar 8. Pola Difraksi Sinar-X untuk Waktu Pengadukan 2 Jam dengan Suhu Sinter 800 dan 900°C



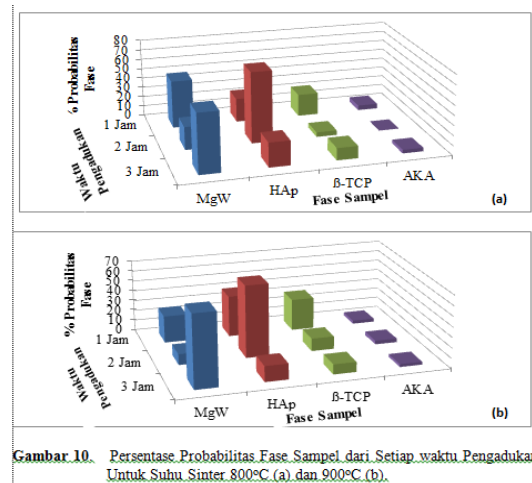
Gambar 9. Pola Difraksi Sinar-X untuk Waktu Pengadukan 3 Jam dengan Suhu Sinter 800 dan 900°C

Untuk waktu pengadukan 1 jam dengan suhu sinter 800°C, menunjukkan terdapat fase lain dengan senyawa yang paling dominan adalah $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ sebesar 48,38709%, sehingga probabilitas fase HAp yang diperoleh hanya 24,19354%. Hal ini ditunjukkan oleh puncak-puncak spektrum pada sampel HAp hasil sintesis tidak sesuai dengan data JCPDS dari HAp. Selain itu, puncak-puncak tertinggi didominasi oleh fase MgW yaitu pada sudut 31,3338° dan 34,6820°, sedangkan sudut 28,1583° merupakan fase HAp. Pola difraksi XRD untuk waktu pengadukan 1 jam dengan suhu sinter 900°C, menunjukkan bahwa probabilitas kemurnian tertinggi berada pada fase HAp sebesar 40%. Dengan demikian, fase HAp sudah mulai mendominasi setiap puncak-puncak spektrum.

Difraktogram sinar-X pada sampel HAp untuk waktu pengadukan 2 jam dengan suhu sinter 800°C, menunjukkan bahwa secara keseluruhan puncak difraktogram sinar-X untuk kedua sampel dengan waktu pengadukan 2 jam telah didominasi oleh HAp dibandingkan untuk waktu pengadukan 1 jam dengan suhu sinter 900°C. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 8, dimana kesesuaian puncak-puncak spektrum dengan data standar HAp sangat mendominasi. Selain itu, untuk keberadaan fase-fase lainnya seperti β -TCP dan MgW tidak begitu banyak pada sampel. Sehingga diperoleh bahwa tingkat probabilitas fase HA untuk waktu pengadukan 2 jam dengan suhu sinter 800°C sebesar 72,09302% dan pada suhu sinter 900°C sebesar 73,68421%.

Difraktogram sinar-X sampel untuk waktu pengadukan 3 jam dengan suhu sinter 800 dan 900°C, menunjukkan bahwa probabilitas fase HAp sangat menurun dan sebagian besar didominasi oleh probabilitas fase MgW sebesar 59,64912% untuk suhu sinter 800°C dan 72,60273% untuk 900°C.

Gambar 10 (a) dan (b) menunjukkan tingkat persentase probabilitas sampel berdasarkan waktu pengadukan dan suhu sinter.



Gambar 10. Persentase Probabilitas Fase Sampel dari Setiap waktu Pengadukan Untuk Suhu Sinter 800°C (a) dan 900°C (b).

Sebagian besar sampel tersebut ditunjukkan oleh keberadaan fase MgW (Magnesium Whitlockite) untuk setiap sampel. Suhu sinter dan waktu pengadukan yang berlebih akan menyebabkan terjadinya pergantian gugus fungsi dimana posisi Ca tersubsitusi oleh Mg yang berasal dari komponen batu kapur. Yulianti (2008) juga melaporkan bahwa sampel telur yang digunakan untuk mensintesis HAp pada suhu 1000°C, terjadi penggantian gugus fungsi dimana tempat Ca digantikan oleh Mg sehingga pada temperatur ini jumlah whitlockite lebih banyak daripada hidroksiapatit yang dapat diketahui dari hasil pola XRD. Keberadaan fase ini tidak membahayakan bagi manusia, karena Mg-whitlockite sering digunakan dalam dunia patologi khususnya dalam kalkulus gigi.

Untuk fase β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, memiliki persentase probabilitas yang tidak terlalu besar, tetapi keberadaan fase ini menunjukkan bahwa gugus OH mulai lepas (Rosmawati, 2014). Sedangkan fase $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$ memiliki probabilitas yang sangat kecil karena proses sintesis dilakukan dalam keadaan vakum, sehingga tidak terlalu besar pengaruh kontak udara dengan HAp saat proses sintesis.

Kristalinitas sampel hasil sintesis dengan menggunakan XRD diperlukan untuk dapat mengetahui keteraturan susunan atom dalam suatu bahan, sehingga pada penelitian dilakukan penentuan persentase kristalinitas HAp hasil sintesis. **Tabel 4** menunjukkan persentase kristalinitas untuk setiap waktu pengadukan dan suhu sinter.

Tabel 4. Hasil Perhitungan Persentase Kristalinitas HAp Sintesis

No.	Waktu Pengadukan (Jam)	Suhu Sinter (°C)	Kristalinitas (%)
1	1	800	90,281
		900	96,674
2	2	800	89,826
		900	90,867
3	3	800	92,573
		900	93,102

Persentase kristalinitas yang diperoleh ditinjau berdasarkan karakteristik puncak-puncak yang dimiliki oleh fase HAp. Suryadi (2011) melaporkan bahwa kristalinitas mulai meningkat seiring dengan peningkatan suhu sinter yang ditandai dengan puncak-puncak yang sempit.

Hasil XRD dari sampel hasil sintesis, dapat menunjukkan ukuran suatu sampel. Oleh karena itu, pada penelitian ini juga dilakukan penentuan ukuran hidroksiapatit hasil sintesis. Ukuran kristal hidroksiapatit dapat dihitung dengan menggunakan persamaan Debye-Scherrer:

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta}$$

dimana, D adalah ketebalan kristal, k adalah konstanta (0,98), λ adalah panjang gelombang sinar-X (1,5406 Å) dan β adalah lebar keseluruhan dari setengah maksimal refleksi pada sudut Bragg 2θ .

Diameter rata-rata kisi kristal dari partikel hidroksiapatit ditunjukkan pada **Tabel 5** untuk setiap parameter waktu pengadukan dan suhu sinter, dimana ukuran tersebut diperoleh dari puncak FWHM hidroksiapatit yang memiliki intensitas tinggi, dan ukuran ini termasuk dalam ukuran nano.

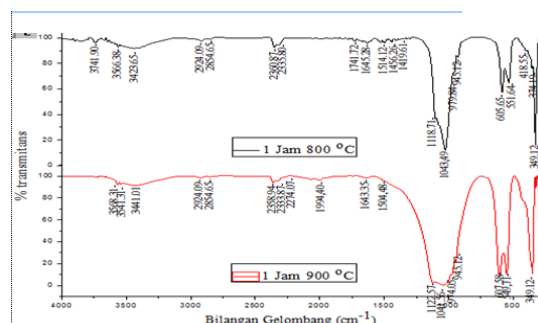
No	Waktu Pengadukan	Suhu Sinter	2 θ (°)	d(Å)	FWHM (°)	D (nm)
1	1 Jam	800°C	28,1583	3,16654	0,38420	23,40744
			48,7000	1,86826	0,34500	27,85572
			22,1625	4,00779	0,37500	23,55351
		900°C	Rata-Rata			24,93889
			28,5082	3,12847	0,40580	22,17004
			48,6600	1,86970	0,35000	27,25235
2	2 Jam	800°C	22,4875	3,95039	0,42500	33,55510
			Rata-Rata			27,65916
			32,0000	2,79461	1,23340	7,31837
		900°C	26,0187	3,42188	0,63460	14,03141
			32,9600	2,71538	0,79260	11,40317
			Rata-Rata			10,91765
3	3 Jam	800°C	32,7137	2,73526	0,36500	24,83191
			25,6789	3,46639	0,35620	25,20501
			31,9800	2,79632	0,45000	20,02361
		900°C	Rata-Rata			23,35351
			25,8367	3,44557	0,40110	22,23535
			31,8000	2,81173	0,38280	23,62723
3	3 Jam	800°C	32,9600	2,71538	0,40440	22,40030
			Rata-Rata			22,75429
			28,0383	3,17982	0,29920	29,89663
		900°C	25,9806	3,42681	0,24400	36,91394
			31,9876	2,79567	0,26280	34,31318
			Rata-Rata			33,70790

Berdasarkan data tabel diameter rata-rata kisi kristal terhadap waktu pengadukan dan suhu sinter menunjukkan bahwa, kenaikan suhu menyebabkan besarnya ukuran kisi kristal suatu sampel. Oleh karena itu, suhu berpengaruh terhadap besar kristalit dari HAp yang dihasilkan.

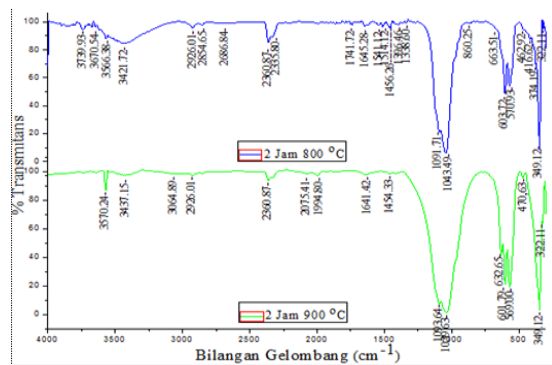
3.3 Karakterisasi Hasil Sinter Dengan FTIR

Analisis dengan menggunakan FTIR dilakukan untuk mengidentifikasi kemungkinan biomolekul dan gugus fungsi yang bertanggung jawab dalam pembentukan nanopartikel. Spektrum FTIR menunjukkan adanya gugus fungsi OH⁻, PO₄³⁻, dan CO₃²⁻ yang merupakan gugus fungsi penyusun HAp.

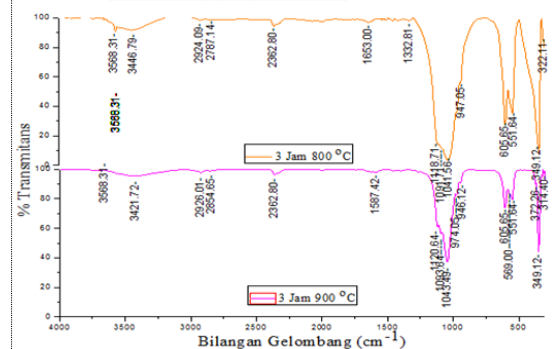
Gambar 14, 15, dan 16 menunjukkan data IR untuk sampel HAp berdasarkan waktu pengadukan dan suhu sinter.



Gambar 14. Spektrum FTIR Hidroksiapatit untuk Waktu Pengadukan 1 Jam dengan Suhu Sinter 800 dan 900°C.



Gambar 15. Spektrum FTIR Hidroksiapatit untuk Waktu Pengadukan 2 Jam dengan Suhu Sinter 800 dan 900°C.



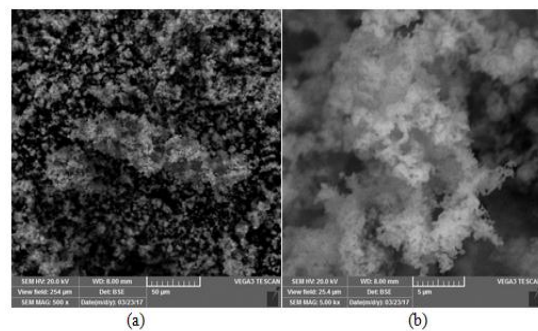
Gambar 16. Spektrum FTIR Hidroksiapatit untuk Waktu Pengadukan 3 Jam dengan Suhu Sinter 800 dan 900°C.

Hasil FTIR untuk setiap parameter waktu pengadukan dan suhu sinter memperkuat dugaan bahwa secara keseluruhan senyawa yang dominan terbentuk adalah hidroksiapatit. Menurut Vandiver dkk., (2004), ion posfat dapat ditemukan pada hidroksiapatit dalam 4 mode vibrasi, yaitu vibrasi *stretching* (v_1) dengan bilangan gelombang sekitar 956 cm^{-1} , vibrasi *bending* (v_2) dengan bilangan gelombang sekitar 363 cm^{-1} , vibrasi asimetri *stretching* (v_3) dengan bilangan gelombang 1030 sampai 1090 cm^{-1} , dan vibrasi antisimetri *bending* (v_4), dengan bilangan gelombang sekitar $562\text{ sampai }603\text{ cm}^{-1}$ dalam bentuk pita belah dan merupakan pita terkuat.

Gugus OH^- yang terbentuk, berada pada bilangan gelombang 3600 sampai 3200 cm^{-1} dan merupakan gugus penyusun $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Selain itu, keberadaan gugus karbonat (CO_3^{2-}) mengidentifikasi bahwa terdapatnya $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$ yang belum mengalami transformasi menjadi $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ selama proses sinter (Harlim, 1986).

3.4 Karakterisasi Hasil Sinter Dengan SEM

Karakterisasi *Scanning Electron Microscopy* (SEM) terhadap sampel hasil sintesis dilakukan untuk mengamati morfologi permukaan nanopartikel HAP. Instrumen SEM dapat mengidentifikasi karakteristik fisik dari HAP diantaranya, ukuran, bentuk, struktur, dan morfologi dari nano kristal HAP yang terbentuk. Hasil analisis SEM dilakukan pada sampel HAP yang memiliki probabilitas yang tinggi yaitu HAP pada waktu pengadukan 2 jam dengan suhu sinter 900°C .



Gambar 17 menunjukkan bahwa sampel HAP pada perbesaran 500x (a), memperlihatkan adanya aglomerasi dari partikel-partikel tersebut. Selain itu, terdapat beberapa sampel HAP yang berbentuk *spherical* (bulat) yang tidak sama besar dan cenderung membentuk granular. Pada perbesaran 5000x (b), morfologi sampel hidroksiapatit menunjukkan gumpalan yang cukup besar tetapi memiliki pori pada permukaan morfologi sampel.

Hasil analisis EDS komposisi atom dan senyawa hidroksiapatit hasil sintesis dapat dilihat pada Tabel 6.

Tabel 6. Komposisi Atom dan Senyawa Hidroksiapatit Hasil Sintesis			
Atom	Komposisi (%)	Senyawa	Komposisi Senyawa %
Na	0,35	Na_2O	0,54
Mg	0,30	MgO	0,57
Al	0,07	Al_2O_3	0,15
P	15,83	P_2O_5	41,38
Ca	35,94	CaO	57,36
O	35,18		00,00

Tabel 6 menunjukkan komposisi hasil sintesis yang didominasi oleh oksigen (O) sebesar 35,18%, kalsium sebesar

35,94%, dan posfor (P) sebesar 15,83%. Selain itu, unsur-unsur pengotor lainnya terbentuk dari senyawa kalsium yang masih belum murni ditambah pula unsur-unsur tersebut belum tereliminasi secara sempurna pada saat proses sintering (Cahyati, 2014). Hal ini menunjukkan bahwa dengan adanya unsur-unsur tersebut mempengaruhi banyaknya unsur Ca dan P yang terbentuk dalam sampel.

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa bahan alam batu kapur sangat berpotensi untuk dijadikan sebagai bahan baku dalam sintesis $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ karena kadar kalsiumnya yang tinggi, yakni sebesar 99,78%. Waktu pengadukan optimum pembentukan $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ adalah 2 jam. Suhu sinter optimum pembentukan $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ adalah 900°C serta probabilitas kemurnian HAp tertinggi adalah 73,68421%.

DAFTAR PUSTAKA

- Atia, N. Sidiqia, Nina, D., Bambang, S., Renny, F., 2012, Surface Modification of Multilayer Coatings Ti-Al-Cr and Hydroxyapatite on Calcium Phosphate Cement with Sol-Gel Method, *Journal of Dentistry Indonesia*, **19**(2): 43-46.
- Cahyati, C., 2014, *Observasi Morfologi dan Komposisi Hidroksiapatit yang Terbuat dari Cangkang Telur Ayam Kampung dan Ayam Ras*, Skripsi, Institut Pertanian Bogor, Bogor.
- Dahlan, K., Prasetyanti, F., dan Sari, Y. W., 2009, Sintesis Hidroksiapatit dari Kulit Telur Menggunakan Dry Metode, *Jurnal Biofisika*, **5**(2): 71-78.
- Harlim, T., 1986, *Spektroskopi Senyawa Organik 1*, Lembaga Penerbitan Universitas Hasanuddin, Ujung Pandang
- Kehoe, S., 2008, *Optimisation of Hydroxyapatite (HAp) for Orthopaedic Application via the Chemical Precipitation Technique*, Thesis, School of Mechanical and Manufacturing Engineering, Dublin City University, Ireland.
- Lukman, M., Yudyanto., Hartatiek, 2012, Sintesis Biomaterial Komposit CaO.SiO_2 Berbasis Material Alam (Batuan Kapur Dan Pasir Kuarsa) Dengan Variasi Suhu Pemanasan Dan Pengaruhnya Terhadap Porositas, Kekerasan Dan Mikrostruktur, *Journal Sains*, **2**(1): 1-7.
- Mittal, A. K., Chisti, Y., dan Banerjee, U. C., 2013, Synthesis of Metallic Nanoparticles Using Plant Extract, *Biotechnol. Adv.*, **31**: 346-356.
- Muntamah, 2011, *Sintesis dan Karakterisasi Hidroksiapatit dari Limbah Cangkang Kerang Darah (Anadara Granosa, Sp)*, Tesis, Institut Pertanian Bogor, Bogor.
- Oates, J. A. H., 1998, *Lime and Limestone, Chemistry and Technology, Production and Uses*, Wiley-Vch, New Jersey.
- Prasetyanti, F., 2008, *Pemanfaatan Cangkang Telur Ayam Untuk Sintesis Hidroksiapatit Dengan Reaksi Kering*, Skripsi, Institut Pertanian Bogor, Bogor.
- Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Mineral, 2009, *Bahan Galian Industri*, Industrial Minerals Inc., Jakarta.
- Rosmawati, E., 2014, *Sintesis $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ dari Limbah*

Cangkang Telur Ayam dan Potensinya pada Upaya Perlindungan Terhadap Demineralisasi Gigi, Skripsi, Universitas Hasanuddin, Makassar.

Shahwan, T., Sirriah, S. A., Nairat, M., Boyaci, E., Eroglu, A. E., Scott, T. B., dan Haliem, K. R., 2011, Green Synthesis of Iron Nanoparticles and Their Application as a Fenton-like Catalyst for The Degradation of Aqueous Cationic and Anionic Dyes, *Chem. Eng. J.*, **172**: 258-266.

Shubri, E., dan Armin, I., 2014, *Penentuan Kualitas Batu Kapur dari Desa Halaban Kabupaten Lima Puluh Kota di Laboratorium Dinas Energi dan Sumber Daya Mineral Provinsi Sumatera Barat*, Skripsi, Universitas Bung Hatta, Padang.

Suryadi, 2011, *Sintesis dan Karakterisasi Biomaterial Hidroksiapatit dengan Proses Pengendapan Kimia Basah*, Skripsi, Program Studi Teknik Metalurgi dan Material Fakultas Teknik Universitas Indonesia, Depok.

Vandiver, J., Dean, D., Patel, N., Bonfield, W., Ortiz, C., 2004, Nanoscale Variation in Surface Charge of Synthetic Hydroxyapatite Detected by Chemically and Spatially Specific High-Resolution Force Spectroscopy, *Journal Biomaterials*, **6**: 13-19.

Yuliati, D., 2008, *Sintesis dan Karakterisasi Serbuk Hidroksiapatit dari Kulit Telur dengan Metode Solution Combustion*, Skripsi, Institut Teknik Bandung, Bandung.